

Модифікований зразок ФФС характеризується вищою термічною стійкістю, про що свідчать величини констант швидкості розкладу на другій стадії термоокисної деструкції та вигляд кривих ТГ (рис. 3). Константа швидкості розкладу немодифікованого зразка ФФС становить $3,8 \cdot 10^{-2}$, що у 2,2 раза більша, ніж для модифікованого ФФС зразка.

Підвищення термічної стійкості композиції, що містить ФФС і ПВБ, можна пояснити наступними процесами, які можуть відбуватися:

- 1) відщеплення альдегіду і модифікація ФФС з утворенням резолу, що приведе до виникнення нових міжмолекулярних зв'язків;
- 2) безпосередня взаємодія метилольної і ацетальної групи з утворенням міжмолекулярних зв'язків;
- 3) утворення додаткових міжмолекулярних зв'язків по третинному атому водню.

Третя стадія термоокисної деструкції відбувається з повною втратою маси зразків з утворенням летких кінцевих продуктів. Для немодифікованого ФФС температурний інтервал третьої стадії руйнування знаходиться у межах 503–780 °С, а для модифікованого – 635–890 °С. На цій стадії виділення летких компонентів зменшується, а основним процесом є утворення гексагональних сіток, що складаються із атомів вуглецю [4].

Термоокисна деструкція немодифікованого зразка ФФС супроводжується появою трьох екзотермічних ефектів на кривій ДТА з максимумом за температур 432 °С, 525 °С, 660 °С. Для модифікованої композиції максимумами цих ефектів присутні за температур 430, 525, 740 °С.

Висновок. Отже, в результаті проведеної роботи були одержані клеєві композиції та мастики на основі новолачної ФФС, модифікованої ПВБ, та встановлені оптимальні умови їх приготування. Дослідження показали, що отримані лаки мають кращу термічну стійкість та адгезійні властивості до скла і металу порівняно з існуючими, які використовуються для склеювання металевого цоколя електричної жарівки із скляної колбою. Розробка мастики на основі модифікованої композиції підвищує не тільки значення руйнівного напруження, а й термін експлуатації клейового з'єднання.

1. Шилдз Дж. Клеящие материалы: Справочник. – М.: Машиностроение, 1980. – 368 с.
2. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М.: Химия, 1976. – 250 с.
3. Бродский Г.С., Петров Г.С. // Вестн. техн. и экон. информации. – 1957. – № 4. – С. 8.
4. Ена А.Б., Слугин В.П. Термическая стабильность твердых ФФО резольного типа // Пластические массы. – 1989. – № 3. – С. 17–18.

УДК 541.64:539.2

А.Б. Гарнавський, У.В. Жуковська, В.Є. Левицький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТІВ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

© Гарнавський А.Б., Жуковська У.В., Левицький В.Є., 2005

Досліджено фізико-механічні властивості промислових термопластів, модифікованих полівінілпіролідоном у взаємозв'язку з їх надмолекулярною структурою.

The physical-mechanical properties of industry thermoplastic modify by polyvinylpyrrolidone have been studied with mutual relation of this molecular structure.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. В останні десятиліття приділяється особлива увага до сумішей полімерів. Це пояснюється тим, що змішування двох або більшої кількості полімерів – найпростіший, доступний, а в деяких випадках найефективніший

метод модифікації полімерів, який дає можливість після їх переробки одержати вироби з прогнозованими властивостями [1, 2].

Однак відсутність загальних теоретичних відомостей та уявлень про основні закономірності впливу полімерних модифікаторів на специфіку надмолекулярної і макромолекулярної структур полімерів-матриць зумовлює суттєві труднощі під час прогнозування властивостей полімерних композиційних матеріалів [3].

Одними з основних характеристик, які визначають сфери використання полімерних композиційних матеріалів, є їх фізико-механічні властивості. Проте механізм дії полімерних модифікаторів повністю не досліджений, що перешкоджає широкому використанню бінарних композиційних матеріалів у машинобудуванні та інших галузях народного господарства [2]. Тому великий інтерес становить дослідження основних фізико-механічних характеристик на основі бінарних сумішей типу термопласт-модифікатор.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження в галузі створення нових композиційних матеріалів на основі сумішей полімерів доводять, що шляхи модифікації полімерів практично безмежні через наявність різноманітних за структурою і будовою високомолекулярних сполук та олігомерів, а також способів і методів їх модифікації [4].

Найширше використання в промисловості та інших галузях народного господарства одержали полімерні композиційні матеріали на основі поліамідів, полістиролів, поліолефінів, полікарбонатів, поліефірів тощо, які мають високі міцнісні та термічні характеристики [5]. Для модифікації цих матеріалів використовують різноманітні за природою полімери та олігомери.

Вибір полівінілпіролідону (ПВП) для модифікації поліамідів та полістиролів у цій роботі зумовлений тим, що він, з одного боку, за хімічною природою та полярністю є близьким до поліамідів, а з іншого – він є представником функціонально-активних полімерів і має ряд специфічних властивостей [6], зокрема біосумісність з клітинами живого організму, здатність до комплексоутворення, селективну сорбційну здатність тощо.

Мета роботи. Встановлення впливу ПВП на фізико-механічні властивості сумішей на основі полістиролу та поліамідів.

Результати досліджень та їх обговорення. Стандартні зразки для дослідження фізико-механічних показників модифікованих матеріалів виготовляли термопластавтоматі “KUASY” з бінарних сумішей таких поліамідів, як ПА-6 (ТУ 6-06-309-70), ПА-66/6 (марка АК-60/40) (ТУ 6-05-1032-73), а також полістиролу марки ПСС (ГОСТ 20282-74) з полівінілпіролідонем ($M = 28 \cdot 10^3$). Температури по зонах термопластавтомату були наступні: I – 200 °C; II – 220 °C; III – 240 °C. Температура форми $T_{\phi} = 60-70$ °C. Фізико-механічні показники визначали на розривній машині РМ-0,5 за ГОСТ 11262-76.

Результати досліджень таких фізико-механічних властивостей, як міцність при розриві, границя текучості, відносне видовження при розриві наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості модифікованих матеріалів

Вміст ПВП, %	ПА-6 – ПВП			ПА-66/6 – ПВП			ПС – ПВП	
	σ_p , МПа	$\sigma_{гр}$, МПа	ϵ , %	σ_p , МПа	$\sigma_{гр}$, МПа	ϵ , %	σ_p , МПа	ϵ , %
0	53,4	55,9	40	20,4	14,3	60	42,4	1,5
1	45,2	58,4	50	22,3	15,4	140	33,3	1,8
2,5	44,4	59,3	70	26,9	16,1	250	22,8	2,3
5	43,3	56,6	100	26,4	14,5	300	15,6	2,5
10	42,5	52,1	120	26,1	14,2	280	12,1	2,8

З одержаних даних видно, що міцність при розриві сумішей ПА-6 – ПВП та ПС – ПВП при збільшенні в них кількості ПВП зменшується, проте у випадку сумішей ПА-66/6 – ПВП спостерігається екстремум при вмісті модифікатора 2,5 %. Межа плинності при розриві в усіх сумішах поліамід – ПВП зі збільшенням вмісту модифікатора до 2,5 % зростає, після чого спостерігається її зниження. Відносне видовження під час розриву зростає для всіх модифікованих матеріалів зі збільшенням в них вмісту модифікатора.

Залежності поверхневої твердості та модуля Юнга для матеріалів з різним вмістом ПВП наведено на рис. 1 і 2.

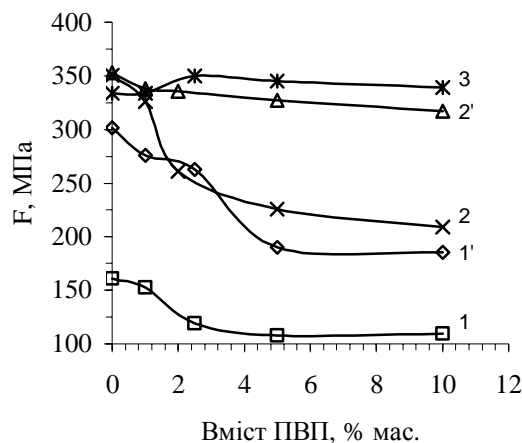


Рис. 1. Залежність поверхневої твердості F від вмісту ПВП для систем:
1, 1' – ПА-66/6–ПВП;
2, 2' – ПА-6–ПВП; 3 – ПС–ПВП.
1', 2' – термічно оброблені зразки

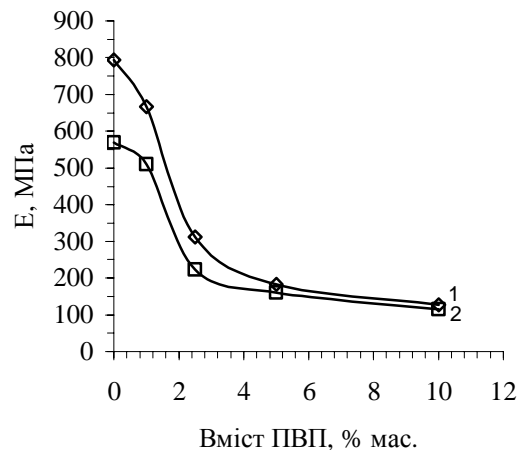


Рис. 2. Залежність модуля пружності E від вмісту ПВП для систем ПА-66/6–ПВП:
1 – без попередньої термічної обробки;
2 – термічно оброблені зразки

Як бачимо (рис. 1), збільшення вмісту модифікатора в сумішах поліамід – ПВП більше 1 % приводить до зменшення поверхневої твердості матеріалів, а у випадку сумішей ПС – ПВП поверхнева твердість майже не змінюється. Слід відзначити, що термічна обробка зразків (90–95 °С протягом 4–5 год) приводить до зростання значень поверхневої твердості при будь-якому вмісті ПВП (до 20 %). Модуль пружності матеріалів на основі сумішей поліамід – ПВП з ростом вмісту модифікатора зменшується, причому його різке зниження спостерігається при тих самих концентраціях ПВП, що і для поверхневої твердості (рис. 2). Вказані зміни при додаванні ПВП, на нашу думку, можуть бути пояснені тим, що модифікатор впливає на процеси структуроутворення вказаних сумішей, особливо в поверхневих шарах [7]. Внаслідок цього, розглядаючи суміші полімерів як дисперсні системи, слід очікувати вплив міжфазної поверхні на процеси структуроутворення в компонентах сумішей та у міжфазних шарах. При цьому у міжфазних шарах діють сили, що прагнуть розділити протилежні за природою макромолекули так, щоб кількість контактів між ними була мінімальною і між фазами не було розриву або зниження густини. Такий підхід є виправданий термодинамічно [8], оскільки контакт двох фаз супроводжується виникненням межі розділу і зміною вільної міжфазної енергії. Крім того, розшарування компонентів на окремі фази ускладнюється постійно діючими конформаційними і кінетичними факторами, в результаті чого виникає перехідний шар з незавершеним розшаруванням компонентів або з сегментальною (вимушеною) сумісністю [9]. Все це і приводить до зниження деяких механічних показників, в т. ч. і поверхневої твердості.

Серед багатьох способів спрямованої зміни структури і властивостей готових полімерних виробів важливе місце займає термічна обробка (відпал). В усіх модифікованих зразках спостерігається покращання фізико-механічних та технологічних властивостей. При цьому, очевидно, в

зразках на основі полістиролу відбувається пришвидшена релаксація та зниження внутрішніх напружень, а в поліамідах – вторинна рекристалізація і радіальний ріст сферолітів [10].

Вплив теплової обробки зразків зі сумішшю ПА-66/6 – ПВП на міцнісні характеристики при розриві наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Міцнісні характеристики сумішшю ПА-66/6 – ПВП після термічної обробки

Показник	Вміст ПВП, мас. %				
	0	1	2,5	5	10
σ_p , МПа	28,4	29,9	31,4	29,1	29,0
$\sigma_{тр}$, МПа	20,9	22,4	23,1	22,1	20,9
ϵ , %	40	100	200	270	230

З одержаних результатів видно, що термічна обробка зразків з вмістом ПВП до 5 % приводить до покращання міцнісних характеристик при розриві. При подальшому зростанні вмісту ПВП у сумішах дані показники зменшуються.

Для встановлення впливу ПВП на зміни у структурних побудовах та фізико-механічні властивості нами були досліджені такі показники, як густини та усадка. Залежності густини та усадки від вмісту ПВП для систем ПА-66/6– ПВП та полістирол – ПВП наведено нижче.

Як бачимо (рис. 3), залежність густини від вмісту ПВП в сумішах ПА-66/6 – ПВП має адитивний характер, проте у випадку сумішшю ПС – ПВП спостерігається екстремум при вмісті ПВП 4 %. Зростання густини у випадку сумішшю ПС – ПВП, на нашу думку, може бути пояснене більшою густиною модифікатора, а при його вмісті більше 4 % відбувається розпушення системи. З рис. 4 бачимо, що вміст ПВП практично не впливає на усадку виробів на основі сумішшю ПС – ПВП, проте у випадку сумішшю ПА-66/6 – ПВП чітко проявляється мінімум при вмісті модифікатора 2–3 %, що може бути причиною специфічних міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами ПА-66/6 та ПВП.

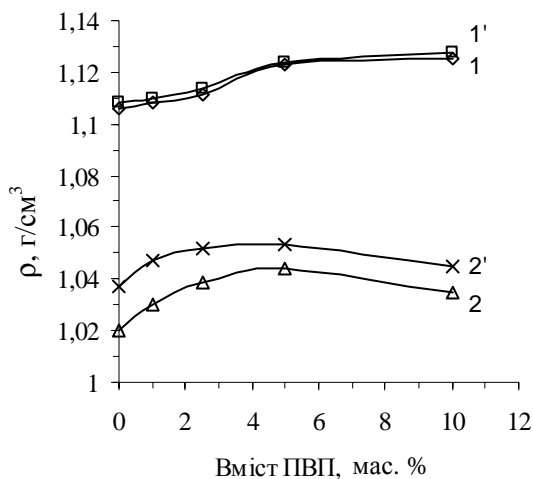


Рис. 3. Вплив вмісту ПВП на густину ρ сумішшю ПА-66/6 – ПВП (1, 1') та полістирол – ПВП (2, 2'). 1', 2' – термооброблені зразки

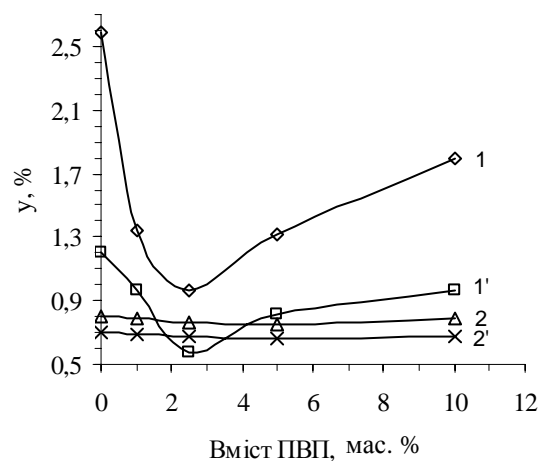


Рис. 4. Вплив вмісту ПВП на усадку у сумішшю ПА-66/6 – ПВП (1, 1') та полістирол – ПВП (2, 2'). 1', 2' – термооброблені зразки

Слід відзначити, що у випадку сумішшю ПА-66/6 – ПВП їх термічна обробка не має суттєвого значення на густину матеріалів, проте у випадку сумішшю ПС – ПВП густина суттєво зростає. Термічна обробка матеріалів на основі сумішшю як поліамід – ПВП, так ПС – ПВП у всіх випадках сприяє зменшенню усадки виробів на їх основі. Також дані залежності мають екстремальний характер і при цьому перегини спостерігаються при тому самому вмісті ПВП, що і у випадку фізико-механічних властивостей, особливо модуля пружності.

Висновки. Отже, модифікацією полівінілпіролідом ряду термопластів: поліамідів, полістиролів, можна регулювати їх експлуатаційні властивості, в т. ч. і фізико-механічні. Це, насамперед, зумовлено змінами в структурних побудовах вказаних сумішей.

1. Новоселова М.В., Цветкова Л.Е. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров.* – М.: Химия, 1994. – С. 20–35. 2. Мелицкова Е.А. *Использование отходов пластмасс: Справочное руководство.* – М.: НИИПМ, 1994. – 71 с. 3. Ермаков С.Н., Кравченко П.Т. *Молекулярные полимер-полимерные композиции. Некоторые аспекты получения // Пласт. массы.* – 2003. – № 12. – С. 21–26. 4. Галибеев С.С. и др. *Особенности структурной организации кристаллических полиолефинов, модифицированных малыми добавками эпоксисоединений // Пласт. массы.* – 2003. – № 10. – С. 26–28. 5. Кестельман В.Н. *Физические методы модификации полимерных материалов.* – М.: Химия, 1980. – 223 с. 6. Сидельковская Ф.П. *Химия N-винилпирролидона и его полимеров.* – М.: Наука, 1970. – 150 с. 7. Липатов Ю.С. *Коллоидная химия полимеров.* – К.: Наук. думка, 1984. – 344 с. 8. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. *Термодинамика растворов и смесей полимеров.* – К.: Наук. думка, 1984. – 300 с. 9. Липатов Ю.С. *Межфазные явления в полимерах.* – К.: Наук. думка, 1980. – 260 с. 10. Арьев А.М. *Выбор режима отжига полиамидов // Пласт. массы.* – 1977. – № 5. – С. 17–18.

УДК 620.197.6

Т.В. Гуменецкий, В.К. Піддубний, М.Б. Ратушна, І.М. Зінь
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТЬ З КАРБОНВМІСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

© Гуменецкий Т.В., Піддубний В.К., Ратушна М.Б., Зінь І.М., 2005

Антистатичні покриття на основі відомої шпатлівки ЕП-0010 і графіту мають низьку адгезію до металу і міцність до розриву, недостатню тривкість у робочих середовищах. Використання технічного вуглецю як струмопровідного додатка в 1,5–3 рази підвищує міцність вільних плівок і знижує втрату їх маси в робочому середовищі порівняно з композиціями, що наповнені графітом. Значення адгезії таких покриттів в 2–2,5 рази вище ніж для покриттів з графітним наповнювачем.

Antistatic coatings based on primer EP-0010 with addition of graphite have low adhesion to metal and tensile strength, insufficiently resistant in working environment. Use of channel black as conductive additive in the same composition provides 1,5–3 times increase of free film tensile strength and decrease of their mass losses in working environment compare with graphite filling. Adhesion value for the epoxy coating, modified with channel black, in 2-2,5 times higher than for coatings with graphite filler.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні покриття для захисту внутрішньої поверхні резервуарів повинні бути стійкими в умовах дії нафти та водносолевих середовищ, а також мати оптимальну струмопровідність для зняття статичної електрики. З погляду забезпечення високої корозійної стійкості металу в нафтовому та водному середовищах є перспективними епоксидні композиційні покриття [1]. Вони характеризуються високою міцністю і адгезією до металевої поверхні, стійкі до дії багатьох агресивних середовищ [2]. Водночас діелектричні характеристики епоксидних покриттів є надзвичайно високими, що обмежує їх застосування на об'єктах, де можуть утворюватися заряди статичної електрики.